

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282367

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/02
H01G 9/028
H01G 9/035
H01G 9/04
H01G 9/06
H01G 9/08
H01G 9/10

(21)Application number : 2002-083782

(71)Applicant : RUBYCON CORP

(22)Date of filing : 25.03.2002

(72)Inventor : UZAWA SHIGERU
NOZAWA TAKASHI
KOMATSU AKIHIKO

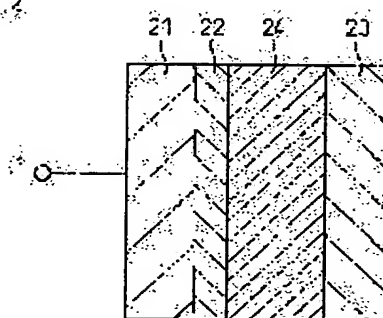
(54) ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic capacitor in which a structure is simple, a production is easy, and the resistance between electrodes is conspicuously lowered, to attain low impedance.

SOLUTION: An electrolytic capacitor comprises a capacitor element, which contains two electrodes having a dielectric film on at least one surface thereof, a separator for separating these electrodes, and an electrolytic liquid containing an electrolyte, and a case for housing the capacitor element, so that the separator is constituted of a graphite member.

図 2



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-282367

(P2003-282367A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラト (参考)
H 0 1 G 9/02	3 0 1	H 0 1 G 9/02	3 0 1
9/028		9/04	3 0 7
9/035		9/06	Z
9/04	3 0 7	9/08	D
9/06		9/10	E

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-83782(P2002-83782)

(22) 出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)

(71) 出願人 000190091

ルビコン株式会社

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1

(72) 発明者 鶴沢 滋

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 ルビ
コン株式会社内

(72) 発明者 野沢 隆

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 ルビ
コン株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

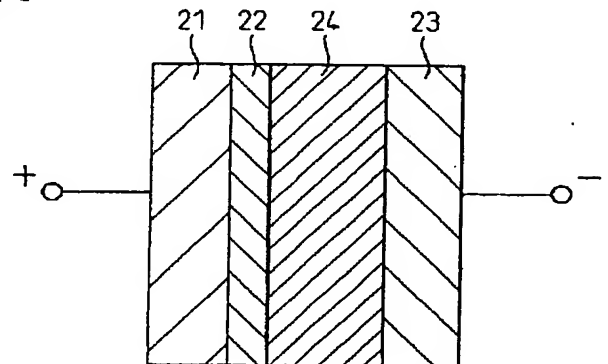
(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 構造が単純で、製造が容易であり、かつ電極間の抵抗を顕著に低下させ、よって低インピーダンスの電解コンデンサを提供すること。

【解決手段】 少なくともそのどちらか一方の表面に誘電体皮膜を有する2つの電極と、これらの電極を隔離したセパレータと、電解質を含有する電解液とを含むコンデンサ素子及び該コンデンサ素子を収納したケースを備えている電解コンデンサにおいて、前記セパレータが、グラファイト部材からなるように構成する。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともそのどちらか一方の表面に誘電体皮膜を有する 2 つの電極と、これらの電極を隔離したセパレータと、電解質を含有する電解液とを含むコンデンサ素子及び該コンデンサ素子を収納したケースを備えている電解コンデンサにおいて、前記セパレータが、グラファイト部材からなることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 2】 前記グラファイト部材が、前記電極の形態に追従して変形可能であり、それらの電極間に配置されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 3】 前記グラファイト部材が、紙、布帛、フレキシブルプレート又はクラックプレートの形状を有していることを特徴とする請求項 2 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 4】 前記グラファイト部材が、 $0.0005 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗を有していることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 5】 前記電解液が、水を主溶媒とすることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 6】 前記電解液が、有機溶媒を主溶媒とすることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 7】 前記電解コンデンサが、その内部に、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、不飽和結合鎖を有する化合物又はその混合物を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 8】 前記電解コンデンサが、その内部に、ポリアクリルアミド及びその誘導体ならびにポリアクリル酸及びその誘導体からなる群から選ばれた一員を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 9】 前記電極が、それぞれ、それに接続された外部引出しのための端子を有しており、かつ前記電極と前記端子の接合部の少なくともどちらか一方において、前記グラファイト部材に接する側の端子の表面が絶縁化されていることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 10】 前記絶縁化が、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の厚さを有するシート、フィルム又はプレートの形をした絶縁部材又は絶縁性酸化皮膜で覆うことによりなされていることを特徴とする請求項 9 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 11】 前記絶縁部材が、天然高分子材料、合成高分子材料又は無機の絶縁材料を含有した高分子材料からなることを特徴とする請求項 10 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 12】 前記電極の少なくともどちらか一方の表面の一部又は全面が導電性材料で被覆されていること

を特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 13】 前記導電性材料が、電荷移動錯体又は導電性高分子からなることを特徴とする請求項 12 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 14】 前記電荷移動錯体が、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン錯塩又はその誘導体であることを特徴とする請求項 13 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 15】 前記導電性高分子が、ポリピロール及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリエチレンジオキシチオフェン及びその誘導体ならびにポリアニリン及びその誘導体からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする請求項 13 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 16】 前記ケースの開口部を、高気密性、耐薬品性、耐湿性、耐熱性、耐候性などの特性を満足するゴム硬度が 60 以上の弾性材料からなる封口体で封止されていることを特徴とする請求項 1 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 17】 前記封口体の弾性材料が、エチレン・プロピレンゴム、イソブチレン・イソブレンゴム、フッ素樹脂又はシリコン樹脂で構成されることを特徴とする請求項 16 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 18】 前記封口体の弾性材料に、耐応力特性に優れた高剛性材料が積層されていることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 19】 前記高剛性材料が、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ペークライト樹脂、尿素樹脂又はセラミック材料であることを特徴とする請求項 18 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 20】 前記高剛性材料が、前記弾性材料に貼り合わせたプレートの形をしており、その厚さが $0.1 \sim 3 \text{ mm}$ であることを特徴とする請求項 18 又は 19 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 21】 軟銅又は半軟銅で構成される CP 線もしくは銅線又は銀線からなる外部引出しリード線をさらに有していることを特徴とする請求項 1 ～ 20 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 22】 前記ケースの開口部が封口体で封止されているとともに、その封口部がさらに、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂からなる封止材料で封止されていることを特徴とする請求項 1 ～ 21 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 23】 前記封止材料が、エポキシ樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリイミド不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン又はポリエチレンであることを特徴とする請求項

22に記載の電解コンデンサ。

【請求項24】 前記グラファイト部材の表面が表面改質剤によって親水化されていることを特徴とする請求項1～23のいずれか1項記載の電解コンデンサ。

【請求項25】 前記表面改質剤がシランカップリング剤であることを特徴とする請求項24に記載の電解コンデンサ。

【請求項26】 前記ケースの、前記コンデンサ素子が収納される側の表面に、絶縁皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項27】 前記コンデンサ素子が絶縁性部材で覆われて前記ケースに収納されていることを特徴とする請求項1～26のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項28】 85℃～150℃の条件下で所定の電圧を印加するエージング工程、交流を重畳して直流電圧を印加するエージング工程、及び所定の電圧を印加する通常のエージング工程中に、極性を反転させて、前記所定の電圧と同じかもしくはそれ以下の電圧を印加するエージング工程を組み込んだ工程からなる群から選ばれた少なくとも1つのエージング工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項1～27のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項29】 前記電極がそれぞれアルミニウム、タンタル及びニオブからなる群から選ばれた弁金属から形成されていることを特徴とする請求項1～28のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項30】 請求項1～27及び請求項29のいずれか1項に記載の電解コンデンサを製造する方法であって、85℃～150℃の条件下で所定の電圧を印加するエージング工程、交流を重畳して直流電圧を印加するエージング工程、及び所定の電圧を印加する通常のエージング工程中に、極性を反転させて、前記所定の電圧と同じかもしくはそれ以下の電圧を印加するエージング工程を組み込んだ工程からなる群から選ばれた少なくとも1つのエージング工程を含むことを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電解コンデンサに関する。さらに詳しく述べると、本発明は、低インピーダンスでかつ高温特性に優れた電解コンデンサとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンデンサは、一般的な電気部品の一つであり、種々の電気・電子製品において、主として電源回路用や、デジタル回路のノイズフィルター用に広く使用されている。コンデンサは、電解コンデンサとその他のコンデンサ（例えば、セラミックコンデンサ、フィルムコンデンサ等）に大別される。

【0003】 現在使用されている電解コンデンサにはいろいろな種類のものがあり、その一例を示すと、アルミニウム電解コンデンサ、湿式タンタル電解コンデンサなどである。なお、本発明で特に優れた効果を期待できるものはアルミニウム電解コンデンサであり、したがって、以下では特にアルミ電解コンデンサを参照して本発明を説明する。なお、当業者に容易に理解できるように、本発明はアルミニウム電解コンデンサにのみ限定されるものではなく、電解コンデンサ一般に広く適用できるものである。

【0004】 電解コンデンサにおいて、その電極材料には弁作用をもった金属（弁金属）を使用する。例えばアルミニウム電解コンデンサの場合には、アルミニウムを電極材料に使用する。電解コンデンサの基本構造は、通常、図1に模式的に示すように、誘電体である酸化皮膜32を表面に所定量形成させた電極31を陽極として用意する。電極31は、必要に応じてエッチングなどの処理により、表面積を増大させて静電容量を制御してもよい。また、必要に応じて電極31と同様な構造を有していてもよいもう1つの電極33を陰極として用意する。陽極及び陰極は、通常、箔の形態で使用される。陽極箔と陰極箔を図示のように対向して配置し、さらにそれらの中間に電解液を保持した隔離紙（セパレータ）34を介在させてコンデンサ素子を作製する。セパレータ34は、一般的に、天然もしくは合成のシート状繊維材料からなる。また、コンデンサ素子には、巻回構造や積層構造を持つものがある。作製したコンデンサ素子を適当な金属製のケースに収納し、さらにそのケースの開口部を封止して電解コンデンサが完成する。

【0005】 上述のような電解コンデンサにおいては、陽極箔と陰極箔の間の電極間抵抗がコンデンサの性能を決定する大きな要因になっている。特に近年の電解コンデンサの小型化に伴い、電極箔はエッチング倍率の高いものが使用されるようになり、コンデンサの電極箔に起因する抵抗が大きくなっている。そこで、電極間抵抗を小さくするためには、2つの電極箔間に配置される電解液のイオン伝導性の効率を上げる必要がある。そのため、従来から、移動度の大きいイオン種を用いた電解液を使用する方法、あるいはイオンの物理的な障壁（妨げ）となっているセパレータの繊維の数を減らす方法（充填密度を小さくする方法）が広く用いられてきた。

【0006】 また、高圧用電解コンデンサの分野では、高い印加電圧（電位差）に起因する化学反応の活性化を抑制するために電解液の活性を抑える必要がある。このため、イオン伝導特性の優れた塩は電解液に使用することができず、結果的に低圧用電解液に比べて5～30倍も比抵抗の大きい電解液が使用されているのが実状であった。

【0007】 これまでの電解コンデンサのセパレータ

は、その主成分がセルロースなどの絶縁性の高い天然繊維

5
維で構成されていることが一般的で、セパレータは、主に電解液を保持することを目的に使用されてきた。しかし、最近ではコンデンサの低抵抗化の要求から、セパレータに対して、低抵抗化に寄与すべくさまざまな手法が用いられている。例えば、特開平3-25004号公報には、天然繊維を主成分とするイオン透過性中間層に0.5~7重量%の導電性微粒子（例えばグラファイト粉末）が分散結着されていることを特徴とする電解コンデンサが開示されている。また、特開平5-159977号公報には、セパレータに硬質炭素皮膜（例えば、多結晶質のダイヤモンド膜）をCVD法又はPVD法によって形成したことを特徴とする電解コンデンサが開示されている。さらに、特開平5-326333号公報には、絶縁紙と炭素繊維シートをセパレータとして使用したことを特徴とする電解コンデンサが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、従来の電解コンデンサでは、陽極と陰極の間の電極間抵抗を低下させるためにセパレータの構造を改良するいろいろな試みがなされているが、製造工程が複雑になり、製造コストも増加するにもかかわらず、セパレータを高導電化することは非常に困難である。

【0009】本発明の目的は、上記したような従来の技術の問題点を解決して、構造が単純で、製造が容易であり、かつ陽極と陰極の間の電極間抵抗を顕著に低下させ、よって低ESR（等価直列抵抗値）の電解コンデンサを提供することにある。

【0010】本発明の目的はまた、低ESRの中～高圧用電解コンデンサを提供することにある。

【0011】さらに、本発明の目的は、このような高性能の電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくともそのどちらか一方の表面に誘電体皮膜を有する2つの電極と、これらの電極を隔離したセパレータと、電解質を含有する電解液とを含むコンデンサ素子及び該コンデンサ素子を収納したケースを備えている電解コンデンサであって、前記セパレータが、グラファイト部材からなることを特徴とする電解コンデンサが提供される。

【0013】また、本発明によれば、85℃~150℃の条件下で所定の電圧を印加するエージング工程、交流を重畳して直流電圧を印加するエージング工程、及び所定の電圧を印加する通常のエージング工程中に、極性を反転させて、前記所定の電圧と同じかもしくはそれ以下の電圧を印加するエージング工程を組み込んだ工程からなる群から選ばれる少なくとも1つのエージング工程を含むことを特徴とする、上述の電解コンデンサの製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明をその好ましい実施の形態

について説明する。なお、先にも説明したが、以下においては特にアルミニウム電解コンデンサを参照して本発明を説明するが、本発明は、電解コンデンサ一般に広く適用できるものである。例えば、電極材料に、アルミニウムに代えてタンタル、ニオブ等のその他の弁金属を使用すれば、アルミニウム電解コンデンサと異なる作用・効果を示す電解コンデンサを提供できる。

【0015】本発明によるアルミニウム電解コンデンサは、少なくともそのどちらか一方の表面に誘電体皮膜を有する2つの電極と、これらの電極を隔離したグラファイト（黒鉛）からなるセパレータと、電解質を含有する電解液とを含むコンデンサ素子、そしてコンデンサ素子を収納したケース、を少なくとも備えている。ここで、「電極」は、通常、陽極及び陰極の2つの電極を指すが、本発明の実施に当っては、無極性電解コンデンサに用いられる電極も包含される。

【0016】コンデンサ素子は、例えば図2に示すような基本構造を有することができる。図2のコンデンサ素子において、陽極は、弁金属であるアルミニウムからなる電極21と、その表面に陽極酸化によって形成された酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）からなる誘電体皮膜22とから構成される。電極21は、例えばエッチングなどによりその表面に微細なピットを形成し、表面積を増大させて静電容量を高めることが好ましい。また、陰極は、アルミニウムからなる電極23によって構成される。図示しないが、この電極23も、必要に応じて電極21と同様な構造を有していてもよい。すなわち、この電極23の表面に、陽極酸化によって形成された酸化アルミニウムからなる誘電体皮膜が設けられていてもよい。陽極及び陰極は、通常、箔の形態で使用される。陽極箔と陰極箔を図示のように対向して配置し、さらにそれらの中間に、ほぼ隙間のない状態で、グラファイト部材を介在させてコンデンサ素子とする。なお、コンデンサ素子は、従来の素子と同様に、巻回構造や積層構造を有することができる。コンデンサ素子に電解液を含浸した後、適当な金属製のケースに収納し、さらにそのケースの開口部を封止して、アルミニウム電解コンデンサが完成する。

【0017】このようなアルミニウム電解コンデンサでは、電極箔の表面に形成されたピット内に電解液を充填するとともに、隣りあう電極箔の間に電子伝導体であるグラファイト部材を挟み込んだ構成を採用しているの
40
で、コンデンサの等価直列抵抗を小さくし、その高性能化を図ることができる。本発明者らの知見によると、今までに予想されなかったことであるが、従来のコンデンサと比較して、40%程度の等価直列抵抗の低下を実際に達成することができる。さらに、グラファイト部材は高純度であるので、コンデンサの諸特性に悪影響を及ぼさないばかりでなく、120~150℃の高温条件下においても安定であり、したがって、従来のセパレータの

ように分解して、劣化成分をコンデンサ内部に放出したり、素子の強度を低下させたりすることがない。換言すると、本発明のアルミニウム電解コンデンサは、いままでの技術では実現が難しいとされてきた高温対応型の電解コンデンサとして注目に値する。

【0018】ところで、グラファイト部材を電解コンデンサのセパレータに使用した場合には何らかの不具合が発生することも考えられるが、本発明では、以下に説明するように、コンデンサ素子の固定手段、ケースの開口部を封止する封口体、電極箔に接続する外部引出しのための端子、グラファイト部材の表面状態、さらにはコンデンサの製造工程の改善を通じて、不具合の発生に対する予防手段を講じ、また、諸性能の向上を図っている。

【0019】引き続き、本発明による電解コンデンサの構成要素を詳細に説明する。

【0020】本発明の電解コンデンサにおいて、陽極及び陰極は、それぞれ、弁金属（例えば、アルミニウム、タンタル、ニオブなど）をいろいろな形に加工して使用できるけれども、金属箔の形で使用するのが好ましい。例えば、アルミニウム箔を陽極箔及び陰極箔として有利に使用することができ、その際、アルミニウム箔は、好ましくは、純度99%以上の高純度のアルミニウム箔である。また、陽極箔は、好ましくは、アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理して、その表面に微細な凹凸（ピット、この部分に電解液を充填可能）を形成した後、陽極酸化して、エッチング処理したアルミニウム箔の表面の全面に酸化アルミニウムからなる誘電体皮膜を形成することによって作製することができる。得られた陽極箔の端面には、外部引出し用のリード線端子を取り付ける。リード線端子は、通常、陽極箔との接合部（通常、アルミニウム製；タブともいう）と、それに接続されたリード線とから構成される。また、陰極箔は、アルミニウム箔にエッチング処理を施して作製することができるが、陽極箔と同様に、その表面に、陽極酸化によって形成された酸化アルミニウムからなる誘電体皮膜を設けてもよい。陰極箔にも外部引出し用のリード線端子を取り付ける。

【0021】上記のようにして作製した陽極箔と陰極箔とを、両者の表面をセパレータを介して対向させつつ巻回することによって、コンデンサ素子を得ることができる。ここで重要なことは、本発明では、従来のコンデンサ素子のようにそれ自体に導電性を有しないか、さもなければ導電性の付与のために導電性粒子を添加したかもしくは導電性シートを貼り付けた繊維材料からなる隔離紙をセパレータとして使用するのではなくて、グラファイト部材をセパレータとして使用するという点である。

【0022】セパレータとして使用するグラファイト部材は、本質的にカーボンのみからなり、非常に高純度（通常、カーボン100%）であり、したがって、電解コンデンサの諸特性に悪影響を及ぼす不純物を含有しな

いばかりか、高温下で分解や劣化を生じることもなく、したがって、過酷な条件下でコンデンサを長期間にわたって安定に使用することが可能である。

【0023】グラファイト部材は、電極やコンデンサの形態に追従して変形可能であり、電極間に実質的に隙間のない状態で、なんらの不具合もなくぴったりとフィットした状態で配置されていることが好ましい。したがって、グラファイト部材の形状は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、紙又はシート、布帛（織物又は不織布）、フレキシブルプレート、クラックプレートなどを包含する。例えば、紙又はシートの形状で使用する場合に、グラファイト部材の厚さは、通常、約30～500 μ mの範囲であり、さらに好ましくは、約30～200 μ mの範囲である。

【0024】また、グラファイト部材は、導電特性に優れており、通常、併用される電解液のそれと同等もしくはそれ以上である。グラファイト部材の導電性を比抵抗で示すと、通常、約0.0005～10 $\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、さらに好ましくは約0.001～1.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲である。

【0025】さらに、グラファイト部材は、上記のような状態でそのまま使用してもよいけれども、その表面を改質した後に使用するのが好ましい。例えばグラファイト部材の表面を表面改質剤によって親水化処理した後に使用するのが好ましい。適当な表面改質剤としては、シランカップリング剤、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、などを挙げることができる。グラファイト部材が親水性を持つようになると、電解液との親和力が格段に向上する。

【0026】得られたコンデンサ素子を、電解液とともにアルミニウムやその他の金属材料からなる有底ケースの開口部から挿入し収容した後、陽極箔と陰極箔とから引き出された外部引出し用の端子をケースから突出さ

せ、さらにケースの開口部を封口体で密封する。

【0027】本発明の電解コンデンサでは、通常、コンデンサ素子の収納のために円筒形の有底ケースを使用するが、必要なら、その他の形態のケースを使用してもよい。ケースの材料は、目的とする電解コンデンサの種類などに応じて適当なものを選択できるが、適当なケース材料としては、金属材料、例えば、アルミニウムやその合金などを挙げることができる。コンデンサの軽量化やコストの面から、アルミニウム製のケースを有利に使用できる。また、最近では高性能なものもあるので、必要

10 ならば、エンジニアリングプラスチックなどからケースを作製してもよい。

【0028】コンデンサ用のケースは、そのままで使用してもよいが、コンデンサの性能を高めるため、その表面に処理を施すのが好ましい。例えば、このケースの表面のなかで、コンデンサ素子が収納される側の表面（すなわち、内面）に絶縁皮膜を形成するのが好ましい。例えば、アルミニウム電解コンデンサでアルミニウム製のケースを使用しているような場合、そのケースの内面を化成処理して酸化アルミニウムの皮膜を形成するのが好

20 ましい。ケースの内面が不活性処理されることによって、コンデンサの内部における化学反応を抑制できるので、長寿命化が期待できる。また、反応性が小さくなるので、エージング効率が上昇し、より漏れ電流の小さい電解コンデンサを提供することができる。なお、表面処理は、上述の化成処理に限られるものではなく、絶縁性の保護皮膜をコーティングするなどの方法も採用可能である。

【0029】また、コンデンサ素子をケースに収納するに当り、コンデンサ素子をそのままの状態

30 に収納してもよいが、コンデンサの性能を高めるため、コンデンサ素子を絶縁性部材で覆ってからケースに収納するのが好ましい。例えば、コンデンサ素子を、ポリフェニレンサルファイド（PPS）などの絶縁性や耐熱性に優れた材料で成形された容器や袋などに挿入した後、それをケースに収納するのが好ましい。コンデンサ素子とケースとの間に絶縁性部材が配置されることによって、コンデンサの内部における化学反応を抑制できるので、長寿命化が期待できる。また、反応性が小さくなる

40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

【0030】本発明の電解コンデンサでは、その駆動用電解液をコンデンサ素子に含浸して使用する。電解液は、電解質とその電解質を溶解するための溶媒とから構成され、必要に応じて、任意の添加剤を含有することができる。

【0031】電解液を溶解するための溶媒は、目的とする電解コンデンサの種類及び用途、そして電解質の種類及び性質などに応じて最適なものを選択して使用することができる。

【0032】例えば、低電圧（160ボルト未満）及び低インピーダンスの電解コンデンサに使用する電解液では、通常、水を主溶媒とする有機溶媒との混合溶媒が用いられる。

【0033】混合溶媒で水と一緒に使用する有機溶媒としては、プロトン系溶媒又は非プロトン系溶媒を単独で、あるいは任意に組み合わせて使用することができる。適当なプロトン系溶媒の例としては、アルコール化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるアルコール化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール（グリコール）、グリセリン等の三価アルコールを挙げることができる。また、適当な非プロトン系溶媒の例としては、ラクトン化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるラクトン化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、γ-ブチロラクトンやその他の分子内分極化合物を挙げることができる。本発明の実施に当たって、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の中から選択される1種以上を使用する場合には、より具体的に説明すると、1種のプロトン系溶媒を使用してもよく、1種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、複数種のプロトン系溶媒を使用してもよく、複数種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、あるいは1種以上のプロトン系溶媒と1種以上の非プロトン系溶媒の混合系を使用してもよい。

【0034】本発明の電解液において、水を主溶媒とする混合溶媒を使用すると、溶媒の凝固点を低下させ、それにより低温での電解液の比抵抗特性を改善して、低温と常温での比抵抗の差が小さいことで示される良好な低温特性を実現することができる。混合溶媒中の水の含有量は、約20～80重量%の範囲にあるのが好適であり、残部が有機溶媒である。水の含有量が20重量%より少ない場合にも、80重量%を超える場合にも、電解液の凝固点降下の度合いは不十分となり、電解コンデンサの良好な低温特性を得るのが困難になる。混合溶媒中におけるより好適な水の含有量は、約30～80重量%の範囲であり、最も好適な水の含有量は、約45～80重量%の範囲である。

【0035】また、中～高電圧（160～500ボルト）の電解コンデンサや非プロトン系電解液を使用した電解コンデンサを製造する場合には、有機溶媒を主溶媒とする混合溶媒を電解質の溶解に使用するのが有用である。有機溶媒は、上記したものである。有機溶媒を主溶媒とする混合溶媒を使用すると、耐電圧特性の向上、長寿命化、耐食性の向上などの効果を得ることができる。

50 混合溶媒中の有機溶媒の含有量は、約80～100重量

%の範囲にあるのが好適であり、残部が水である。有機溶媒の含有量が80重量%より少ない場合には、電解液の耐食性や長寿命化が不十分となり、電解コンデンサの良好な特性を得るのが困難になる。混合溶媒中におけるより好適な有機溶媒の含有量は、約80～100重量%の範囲であり、最も好適な有機溶媒の含有量は、約90～100重量%の範囲である。

【0036】本発明の電解液において、上記のような溶媒に溶解する電解質としては、好ましくは、カルボン酸、カルボン酸の塩、無機酸又は無機酸の塩が用いられ、また、これらの電解質は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0037】電解質として使用可能なカルボン酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸及び安息香酸に代表されるモノカルボン酸や、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸及びアゼライン酸に代表されるジカルボン酸が含まれ、例えばクエン酸、オキシ酪酸などのようにヒドロキシル基等の官能基を持ったカルボン酸も使用可能である。

【0038】また、同じく電解質として使用可能な無機酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、アルキルリン酸エステル、ホウ酸、スルファミン酸等が含まれる。

【0039】さらに、上記したようなカルボン酸又は無機酸の塩としては、いろいろな塩を使用することができるけれども、適当な塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩等が含まれる。このような塩のなかでも、アンモニウム塩を用いるのがより好ましい。

【0040】さらに加えて、本発明の実施において電解質として無機酸又はその塩を使用すると、電解液の凝固点降下が期待でき、そのため電解液の低温特性の更なる向上に寄与することができる。また、無機酸又はその塩の使用は、もしもニトロ化合物を添加剤として使用する場合に、そのニトロ化合物に由来する水素ガス吸収能力を長期間にわたって維持することができるという点でも注目値する。

【0041】また、本発明者らの研究によると、このような無機酸又はその塩のような電解質を前記したカルボン酸又はその塩のような電解質に組み合わせ使用すると、それらを単独で使用した場合に比較して、電解コンデンサの寿命を顕著に延長することができるという効果も得ることができる。

【0042】本発明の電解液において使用する電解質の量は、電解液や最終的に得られる電解コンデンサに要求される特性、使用する溶媒の種類や組成及び量、使用する電解質の種類等の各種のファクタに応じて、最適な量

を適宜決定することができる。

【0043】本発明の電解液は、さらに、上記したような組成の電解液に対して、任意の添加剤を好適量で含むことができる。適当な添加剤としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、下記のような化合物を包含する。

【0044】(1)キレート化合物、例えばエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N',N'-四酢酸-1水和物(CyDTA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)(EDTPO)、ジエチレントリアミン-N,N,N',N"-五酢酸(DTPA)、ジアミノプロパノール四酢酸(DPTA-OH)、エチレンジアミン二酢酸(EDDA)、エチレンジアミン-N,N'-ビス(メチレンホスホン酸)1/2水和物(EDDP-O)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(EDTA-OH)等。キレート化合物は、一般的に、電解液の全量を基準にして、約0.01～3重量%の範囲で添加することが好ましい。このようなキレート化合物は、低インピーダンスコンデンサのアルミニウム(A1)電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善(溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)、耐蝕性の向上などの効果をもたらすことができる。

【0045】(2)糖類、例えば、グルコース、フルクトース、キシロース、ガラクトース等。糖類は、一般的に、電解液の全量を基準にして、約0.01～5重量%の範囲で添加することが好ましい。このような糖類は、低インピーダンスコンデンサのA1電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、糖類の添加による電解質、例えばカルボン酸の分解や活性化の抑制、電解コンデンサの低温特性の改善(溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)などの効果をもたらすことができる。

【0046】(3)ヒドロキシベンジルアルコール、例えば2-ヒドロキシベンジルアルコール、L-グルタミン酸二酢酸又はその塩等。このような化合物は、一般的に、電解液の全量を基準にして、約0.01～5重量%の範囲で添加することが好ましい。このような化合物は、低インピーダンスコンデンサのA1電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善(溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)などの効果をもたらすことができる。

【0047】(4)ニトロ化合物。ニトロ化合物は、電解液に可溶あるいはグラファイト部材や電極箔に付着可能なものが好適である。例えば、ニトロ安息香酸、例え

ばp-ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン、例えばp-ニトロアセトフェノン、ニトロアニソール、ニトロベンゼン、ニトログアニジンなどが挙げられる。ニトロ化合物は、一般的に、電解液の全量を基準にして、約0.01~10重量%の範囲で添加することが好ましい。また、ニトロ化合物をグラファイト部材や電極箔に付着させる場合には、通常、0.007~1mg/cm²（投影面積）の範囲で添加することが好ましい。このようなニトロ化合物は、顕著な水素ガス吸収効果、そしてプリント基板の洗浄に際して使用されるハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタンなどの作用により素子が腐食せしめられるのを抑制する作用

（換言すると、ハロゲン捕捉作用）を合わせて有することができる。さらに、ニトロ化合物は、グラファイト部材のカーボンを安定化する作用を有している。

【0048】（5）ニトロソ化合物、例えば、ニトロソキノリノール、ニトロソジエチルアミン、ニトロソジスルホン酸、ニトロソフェノール、ニトロソグアニジンなど。ニトロソ化合物は、一般的に、電解液の全量を基準にして、約0.1~5重量%の範囲で添加することが好ましい。このようなニトロソ化合物は、上記したニトロ化合物と同様な作用を奏することができる。

【0049】（6）不飽和結合鎖を有する化合物、例えばマレイン酸水素アンモニウム、trans-2-ブテン-1,4-ジカルボン酸等の化合物やその誘導体など。このような化合物は、一般的に、電解液の全量を基準にして、約0.1~5重量%の範囲で添加することが好ましい。このような化合物は、顕著な水素ガス吸収作用を有している。

【0050】（7）ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸等。これらの化合物は、電解液に可溶あるいはグラファイト部材や電極箔に付着可能なものが好適である。これらの化合物は、水を主溶媒とした電解液の電解質のイオンを安定化させる作用がある。ポリアクリルアミドやポリアクリル酸等の化合物は分子量144~20000で電解液の全量を基準にして約0.05~5重量%の量で添加することが好ましい。また、グラファイト部材や電極箔に付着させる場合には、通常、0.007~1mg/cm²（投影面積）の範囲で添加することが好ましい。

【0051】（8）グルコン酸、グルコノラクトン等。これらの化合物は、一般的に、電解液の全量を基準にして、約0.01~5重量%の範囲で添加することが好ましい。これらの化合物は、それを本発明の電解液に追加して含ませた場合、電解コンデンサの長寿命化や低温特性の向上、そして優れた水素ガス吸収効果などという本発明に特有な効果を追加して、耐蝕性の向上といった顕著な効果をさらにもたらすことができる。

【0052】これらの添加剤のなかでも、本発明の実施には、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、そして不飽和結

合鎖を有する化合物を単独もしくは混合して使用するのが有利である。これらの添加剤が、本発明の電解コンデンサでグラファイト部材をセパレータとして使用する効果をより一層高めることができるからである。

【0053】さらにまた、本発明で使用する電解液は、上記した添加剤のほかにも、アルミニウム電解コンデンサあるいはその他の電解コンデンサの分野で常用の添加剤をさらに含有することができる。適当な常用の添加剤としては、例えば、マンニット、シランカップリング剤、水溶性シリコン、高分子電解質などを挙げることができる。

【0054】本発明の実施において、電極の外部への引き出しに用いられるリード線は、いろいろな金属材料から形成することができるというものの、特に、炭素鋼、例えば軟鋼、半軟鋼などのCP線や銅線、銀線などがある。このようなリード線の太さは、通常、約0.4~1.2mmの範囲である。このような軟らかいリード線を使用することで、従来の電解コンデンサでは回避できなかったリード線を介してコンデンサ素子にかかるストレスの問題を解消できる。

【0055】さらに、外部引出し用のリード線端子は、その端子とそれぞれの電極との接合部の少なくともどちらか一方において、その表面（グラファイト部材側の表面）が絶縁化されていることが好ましい。絶縁化は、いろいろな技法で行うことができる。例えば、接合部の表面を絶縁性酸化皮膜で覆う方法や絶縁部材で被覆する方法が好適である。絶縁性酸化皮膜は、例えば、陽極酸化工程で形成することができる。また、被覆目的に使用できる絶縁部材は、いろいろの形のものを包含するが、通常、約10~200μmの厚さを有するシート、フィルム又はプレートであることが好ましい。このような絶縁部材は、いろいろな絶縁材料から形成することができるが、好ましくは、高分子材料、例えば、天然高分子材料、合成高分子材料、無機の絶縁材料を含有した高分子材料などである。具体的には、ポリプロピレン製の絶縁テープ、セルロース製の紙、布、ナイロン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、セラミック含有テープなどを挙げることができる。また、必要ならば、絶縁性のコーティングなどを絶縁部材として使用してもよい。絶縁部材を併用したことにより、ショートが発生率を大幅に低下させることができる。

【0056】さらにまた、電極の少なくともどちらか一方の表面の一部又は全面を、密着性に優れた、化学的に安定な導電性材料で被覆してもよい。このような導電性材料にはいろいろなものがあるが、好ましくは、電荷移動錯体、例えば、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン錯塩(TCNQ錯塩)およびその誘導体など、又は、導電性高分子、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、及びそれらの誘導体などである。かかる導電性材料

は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。このような被覆処理を施すことにより、被覆された電極の溶解を防ぐことができる。

【0057】コンデンサ素子を収納したケースを封止するために用いられる封口体は、電解コンデンサに要求されている特性、例えば、高気密性、耐薬品性、耐湿性、耐熱性、耐候性などを満足させるとともに、硬度が高くかつ適度のゴム弾性を有しているいろいろな常用の材料から形成することができる。特に、ゴム硬度が60以上の弾性材料が封口体材料として有用である。

【0058】本発明の実施に有用な封口体材料としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、天然ゴム(NR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、エチレン・プロピレングム(EPDM)、イソブチレン・イソプレングム(IIR)等の弾性ゴムを挙げることができる。また、気密性が高く、電解液が蒸気として透過してしまうようなことがないので、イソブチレン・イソプレングム(IIR)を使用することも好ましい。特に、より優れた耐熱性を有する加硫IIR、例えば、イオウ加硫、キノイド加硫、樹脂加硫、過酸化物加硫等のIIRを使用することがさらに好ましい。樹脂加硫IIRや過酸化物加硫IIRがとりわけ好ましい。

【0059】また、上記したような弾性ゴムに加えて、気密性があり強度も十分に高い樹脂材料、例えばPTFEなどのようなフッ素樹脂、あるいは例えばポリシロキサンなどのようなシリコン樹脂、ナイロンなどの樹脂をも封口体の構成材料として有利に使用することができる。

【0060】さらに、封口体は、2種類以上の材料から、積層体などとして形成することもできる。例えば、弾性材料に、耐応力特性に優れた高剛性材料を積層して複合封口体を形成することができる。

【0061】弾性材料と高剛性材料の複合封口体において、高剛性材料は、例えば、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ペークライト樹脂、尿素樹脂、セラミック材料などが有用である。また、このような複合封口体は、高剛性材料が弾性材料に貼り合わせたプレート状の形をしており、その厚さが約0.1~3mmの範囲であることが有利である。具体的には、例えば、

【0062】さらにまた、本発明の電解コンデンサでは、ケースの開口部が上述のような封口体で封止されているとともに、その封口部がさらに、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂からなる封止材料で封止されていることが好ましい。適当な封止材料として、比較的硬質な樹脂、例えば、エポキシ樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリイミド不飽和ポリエステル樹脂、ウレタ

ン樹脂、ABS(アクリロニトリルブタジエンスチレン)樹脂、PET(ポリエチレンテレフタレート)樹脂、PBT(ポリブチレンテレフタレート)樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどを挙げることができる。とりわけ、エポキシ樹脂が封止材料として有用である。このような封止材料を併用することによって、リード線端子をより強固に固着でき、ぐらつきが発生しないという効果が得られる。

【0063】上記のような構造上の特徴の他に、本発明の電解コンデンサでは、その製造の途中で、以下に示すようなエージング工程を導入することによって、電解コンデンサの性能の向上をはかることができる。そのエージング工程として、85℃~150℃の高められた温度条件下で所定の電圧を印加するエージング工程、交流を重畳して直流電圧を印加するエージング工程、及び所定の電圧を印加するエージング工程に極性を反転させて電圧を印加するエージング工程を組み込んだ工程が挙げられる。これらのエージング工程は単独で行われてもよいが、これらを組み合わせたエージングを行うことにより、電解コンデンサのさらなる性能の向上を期待できる。

【0064】本発明による電解コンデンサは、好ましくは、アルミニウム電解コンデンサであり、その際、エッチングが施されたアルミニウム箔の表面が陽極酸化された陽極箔と、エッチングが施されたアルミニウム箔から成る陰極箔とを、両者の表面がシート状のグラファイト部材からなるセパレータを介して対向するように巻回して形成したコンデンサ素子と電解液とがケース内に収容され、かつ前記コンデンサ素子が収容されたケースの開口部が弾性封口体で密封されているように構成される。図3は、本発明によるこのようなアルミニウム電解コンデンサの好ましい1例を示した断面図であり、また、図4は、図3に示した電解コンデンサのコンデンサ素子を、特に一部を厚さ方向に拡大して示した斜視図である。なお、図示の例は巻回構造を備えた電解コンデンサであるが、本発明の電解コンデンサは巻回構造以外のものも包含することを理解されたい。

【0065】図示の電解コンデンサ10は、アルミニウム電解コンデンサであり、電解液を含浸したコンデンサ素子1を金属製のケース4に収納し、さらにケース4の開口部を封口体3で封止した構造を有する。

【0066】また、金属製のケースに収納されたコンデンサ素子1は、図4に示すように、巻き取られたシート状積層体20の形をしている。積層体20は、表面全体に酸化アルミニウムからなる誘電体皮膜22を有するアルミニウム箔(陽極)21と、アルミニウム箔(陰極)23と、これらの電極の間に挟まれたグラファイト部材からなる第1のセパレータ24と、第2のセパレータ25とからなる。第1のセパレータ24と第2のセパレー

タ 25 は、必要に応じて異なる材料から形成されてもよいが、電解コンデンサの特性の向上、製造工程の簡略化、製造コストの低減などを考慮した場合、これらの 2 つのセパレータは、同一の材料から形成されているのが好適である。コンデンサ素子 1 には電解液が含浸せしめられている。

【0067】図示の電解コンデンサ 10 において、封口体 3 は、外部引出し用のリード線端子 2 を挿入し、密封するためのリード線端子貫通孔をその内部に有している。また、ケース 4 の開口部の末端には、封口体 3 の封口強度を高めるため、カール 14 が施されている。さらに、封口体 3 の上には、図示しないけれども、その上方部分が封止材料で全面的に封止されている。

【0068】図 3 及び図 4 に示す電解コンデンサは、例えば、次のようにして製造することができる。最初に、高純度アルミニウム箔を原料として使用して、その表面をエッチングして表面積を増加させた後、そのアルミニウム箔の表面全体を陽極酸化して酸化皮膜を施した陽極箔と、表面をエッチングして表面積を増加させた状態の*

*陰極箔を作製する。次いで、得られた陽極箔と陰極箔とを対向して配置し、さらにそれらの箔の中間に第 1 のセパレータ（シート状のグラファイト部材）を介在させて積層体となし、この積層体を巻き取った構造の素子、すなわち、コンデンサ素子、を作製する。引き続き、得られたコンデンサ素子に電解液を含浸し、そして電解液含浸後のコンデンサ素子を上述のようにケース（一般にはアルミニウム製）に収納し、そしてケースの開口部を封口体で封止する。なお、封口体のリード線端子貫通孔には 2 本のリード線端子を挿入し、電解液の漏れがないように完全に密封し、最後の仕上げとして、封口体の上部の全体をエポキシ樹脂で封止する。

【0069】

【実施例】次いで、本発明をその実施例についてさらに説明する。

【0070】下記の第 1 表及び第 2 表は、それぞれの実施例で使用された電解液の組成をまとめたものである。

【0071】

【表 1】

第 1 表

電解液	電解液の組成〔重量％〕	
電解液 a	エチレングリコール	66.0
	水	20.0
	アジピン酸アンモニウム	13.0
	亜リン酸	1.0
電解液 b	エチレングリコール	55.0
	水	35.0
	アジピン酸アンモニウム	9.5
	リン酸	0.5
電解液 c	エチレングリコール	40.0
	水	45.0
	アジピン酸アンモニウム	14.0
	亜リン酸	1.0
電解液 d	エチレングリコール	35.0
	水	50.0
	アジピン酸アンモニウム	14.0
	リン酸	1.0
電解液 e	エチレングリコール	30.0
	水	50.0
	アジピン酸アンモニウム	8.0
	ギ酸アンモニウム	11.0
電解液 f	リン酸	1.0
	γ-ブチロラクトン	66.0
	エチレングリコール	7.0
	水	3.0
電解液 g	フタル酸	14.0
	トリエチルアミン	10.0
	エチレングリコール	81.0
	水	7.0
電解液 g	アゼライン酸 2 アンモニウム	11.5
	リン酸	0.5

【0072】

【表 2】

第2表

電解液	電解液の組成〔重量%〕	
電解液A	エチレングリコール	65.0
	水	20.0
	アジピン酸アンモニウム	13.0
	p-ニトロ安息香酸	1.0
	亜リン酸	1.0
電解液B	エチレングリコール	55.0
	水	35.0
	アジピン酸アンモニウム	8.5
	p-ニトロフェノール	1.0
	リン酸	0.5
電解液C	エチレングリコール	40.0
	水	45.0
	アジピン酸アンモニウム	13.0
	p-ニトロ安息香酸	1.0
	亜リン酸	1.0
電解液D	エチレングリコール	35.0
	水	50.0
	アジピン酸アンモニウム	13.0
	p-ニトロ安息香酸	1.0
	リン酸	1.0

【0073】

【表3】

第2表（続き）

電解液	電解液の組成〔重量%〕	
電解液E	エチレングリコール	30.0
	水	50.0
	アジピン酸アンモニウム	8.0
	スルファミン酸アンモニウム	10.0
	p-ニトロフェノール	1.0
	リン酸	1.0
電解液F	γ-ブチロラクトン	65.0
	エチレングリコール	7.0
	水	3.0
	フタル酸	14.0
	トリエチルアミン	10.0
	p-ニトロ安息香酸	1.0
電解液G	エチレングリコール	80.0
	水	7.0
	アゼライン酸2アンモニウム	11.5
	ジニトロ安息香酸	1.0
	リン酸	0.5
電解液H	エチレングリコール	29.5
	水	50.0
	アジピン酸アンモニウム	8.0
	スルファミン酸アンモニウム	10.0
	p-ニトロフェノール	1.0
	ポリアクリルアミド（分子量約50,000）	0.5
	リン酸	1.0

【0074】比較例1～6

アルミニウム箔をエッチング処理してその箔の投影面積あたりの実表面積を拡大した後、そのアルミニウム箔をさらに化成処理してその表面に6.3WVコンデンサ仕様の酸化皮膜を形成し、これに外部引出し用リード線端子を取り付けて陽極用電極箔とした。また、エッチング

処理を施した別のアルミニウム箔に、陽極用電極箔と同様に外部引出し用リード線端子を取り付けて陰極用電極箔とした。続いて、この陽極用電極箔と陰極用電極箔との間に従来使用しているセルロースを主原料とする隔離紙を挟んで巻回し、コンデンサ素子を作製した。そして、それぞれのコンデンサ素子に電解液を含浸してか

ら、有底のアルミニウム製ケースに収容し、このケースの開口をゴム硬度50の天然ゴム製の弾性封口体で密閉した。ここで、含浸する電解液として、比較例1では電解液aを、比較例2では電解液bを、比較例3では電解液cを、比較例4では電解液dを、比較例5では電解液eを、そして比較例6では電解液fを、それぞれ使用した。さらに、所定の電圧を85℃の雰囲気中で1時間印加するエージングを行い、電解コンデンサ(6.3V-1000 μ F)とした。

比較例7

アルミニウム箔をエッチング処理してその箔の投影面積あたりの実表面積を拡大した後、そのアルミニウム箔をさらに化成処理してその表面に6.3WVコンデンサ仕様の酸化皮膜を形成し、これに外部引出し用リード線端子を取り付けて電極箔とした。これと同様の電極箔を2枚用意した。続いて、この2枚の電極箔の間に従来使用しているセルロースを主原料とする隔離紙を挟んで巻回し、コンデンサ素子を作製した。そして、このコンデンサ素子に電解液bを含浸してから、有底のアルミニウムケースに収容し、このケースの開口をゴム硬度50の天然ゴム製の弾性封口体で密閉した。さらに、所定の電圧を85℃の雰囲気中で2時間印加した後、極性を反転させて所定の電圧を85℃の雰囲気中で1時間印加し、その後再度極性を反転させて所定の電圧を85℃の雰囲気中で1時間印加するエージングを行い、電解コンデンサ(6.3V-470 μ F)とした。

比較例8

アルミニウム箔をエッチング処理してその箔の投影面積あたりの実表面積を拡大した後、そのアルミニウム箔をさらに化成処理してその表面に250WVコンデンサ仕様の酸化皮膜を形成し、これに外部引出し用リード線端子を取り付けて陽極用電極箔とした。また、エッチング処理を施した別のアルミニウム箔に、陽極用電極箔と同様に外部引出し用リード端子を取り付けて陰極用電極箔とした。続いて、この陽極用電極箔と陰極用電極箔との間に従来使用しているセルロースを主原料とする隔離紙を挟んで巻回し、コンデンサ素子を作製した。そして、このコンデンサ素子に電解液gを含浸してから、有底のアルミニウムケースに収容し、このケースの開口をゴム硬度50の天然ゴム製の弾性封口体で密閉した。さらに、所定の電圧を85℃の雰囲気中で1時間印加するエージングを行い、電解コンデンサ(250V-10 μ F)とした。

実施例1~6

前記比較例1~6と同様に陽極用電極箔及び陰極用電極箔を作製した。続いて、この陽極用電極箔と陰極用電極箔との間に、紙状または布状に形成されたグラファイト

部材(セパレータ)を挟んで巻回し、コンデンサ素子を作製した。ここで、実施例1~3では紙状に形成されたグラファイト部材を、実施例4~6では布状に形成されたグラファイト部材を、それぞれ使用した。そして、それぞれのコンデンサ素子に電解液を含浸してから、有底のアルミニウム製ケースに収容し、このケースの開口をゴム硬度50の天然ゴム製の弾性封口体で密閉した。ここで、含浸する電解液として、実施例1では電解液aを、実施例2では電解液bを、実施例3では電解液cを、実施例4では電解液dを、実施例5では電解液eを、そして実施例6では電解液fを、それぞれ使用した。さらに、所定の電圧を85℃の雰囲気中で2時間印加するエージングを行い、電解コンデンサ(6.3V-1000 μ F)とした。

実施例7

前記比較例7と同様に2枚の電極箔を作製した。続いて、この2枚の電極箔の間に、紙状に形成されたグラファイト部材を挟んで巻回し、コンデンサ素子を作製した。そして、このコンデンサ素子に電解液bを含浸してから、有底のアルミニウムケースに収容し、このケースの開口をゴム硬度50の天然ゴム製の弾性封口体で密閉した。さらに、所定の電圧を85℃の雰囲気中で2時間印加した後、極性を反転させて所定の電圧を85℃の雰囲気中で1時間印加し、その後再度極性を反転させて所定の電圧を85℃の雰囲気中で1時間印加するエージングを行い、電解コンデンサ(6.3V-470 μ F)とした。

実施例8

前記比較例8と同様に陽極用電極箔及び陰極用電極箔を作製した。続いて、この陽極用電極箔と陰極用電極箔との間に、クラックが入ったフレキシブルなプレート状に形成されたグラファイト部材を挟んで巻回し、コンデンサ素子を作製した。そして、このコンデンサ素子を有底のアルミニウムケースに収容し、このケース中に電解液gを注入して含浸した後、このケースの開口をゴム硬度50の天然ゴム製の弾性封口体で密閉した。さらに、所定の電圧を85℃の雰囲気中で2時間印加するエージングを行い、電解コンデンサ(250V-10 μ F)とした。

〔コンデンサ特性の測定〕比較例1~8及び実施例1~8の電解コンデンサについて、25℃における特性：120Hzにおける容量、100kHzにおけるESR(等価直列抵抗値)及び定格電圧印加による漏れ電流、を測定した。得られた測定結果を下記の第3表に示す。

【0075】

【表4】

第3表

例の番号	電解液	容量 [μ F]	ESR [m Ω]	漏れ電流 [μ A]
比較例1	電解液 a	1066	115	10.8
実施例1		1067	75	12.2
比較例2	電解液 b	1087	78	10.0
実施例2		1087	50	12.7
比較例3	電解液 c	1073	53	9.0
実施例3		1075	33	11.7
比較例4	電解液 d	1091	38	10.3
実施例4		1087	23	11.7
比較例5	電解液 e	1087	30	9.1
実施例5		1084	17	10.2
比較例6	電解液 f	982	165	9.7
実施例6		981	115	10.8
比較例7	電解液 b	490	80	9.8
実施例7		492	52	10.7
比較例8	電解液 g	10.1	309	9.0
実施例8		10.0	200	8.9

【0076】上記第3表の測定結果から理解できるように、実施例1～8では、両電極箔間に導電性のグラファイト部材を配置したことにより、セルロースを主原料とする絶縁性の隔離紙を配置した比較例1～8のような従来品よりも箔間抵抗が大幅に低下したので、従来よりもさらに低ESRの電解コンデンサが得られた。

実施例9～14

前記実施例1～6に記載の手法を繰り返したが、本例では、電解液a～fに代えて、ニトロ化合物を添加した電解液A～Fをそれぞれ使用した。その他の点は前記実施例1～6と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000 μ F）を作製した。

実施例15

前記実施例8に記載の手法を繰り返したが、本例では、

電解液gに代えて、ニトロ化合物を添加した電解液Gを用いた。その他の点は前記実施例8と同様にして電解コンデンサ（250V-10 μ F）を作製した。

〔コンデンサ特性の測定〕実施例9～15の電解コンデンサについて、25℃における特性：120Hzにおける容量、100kHzにおけるESR及び定格電圧印加による漏れ電流、を測定した。次いで、同一の電解コンデンサについて、105℃、定格電圧印加の高温負荷試験を250時間実施し、再度25℃における特性を測定した。また、同様な測定を実施例1～6及び8の電解コンデンサについても実施した。得られた測定結果を下記の第4表に示す。

【0077】

【表5】

第4表

例の番号	電解液	初期特性			105℃負荷試験250時間後		
		容量 [μ F]	ESR [m Ω]	漏れ電流 [μ A]	容量 変化率 [%]	ESR [m Ω]	漏れ電流 [μ A]
実施例1	電解液a	1067	75	12.2	-12.6	104	11.1
実施例9	電解液A	1065	76	12.5	-3.2	76	11.1
実施例2	電解液b	1087	50	12.7	-12.7	77	11.1
実施例10	電解液B	1089	50	12.9	-3.5	49	11.3
実施例3	電解液c	1075	33	11.7	-14.5	59	9.9
実施例11	電解液C	1075	33	11.8	-4.6	31	9.8
実施例4	電解液d	1087	23	11.7	-16.1	43	10.5
実施例12	電解液D	1090	23	11.5	-4.9	21	10.0
実施例5	電解液e	1084	17	10.2	-17.4	34	9.8
実施例13	電解液E	1085	17	10.3	-4.9	15	9.8
実施例6	電解液f	981	115	10.8	-9.5	148	9.8
実施例14	電解液F	981	114	10.8	-3.3	114	9.7
実施例8	電解液g	10.0	200	8.9	-5.8	251	8.6
実施例15	電解液G	10.1	198	9.0	-3.3	196	8.5

【0078】上記第4表の測定結果から理解できるように、電解液にニトロ化合物を添加した実施例9～15では、ニトロ化合物を添加しなかった実施例1～6及び8よりも高温での安定性が増加し、高温負荷試験における特性変化がより小さい電解コンデンサが得られた。

実施例16

前記実施例13に記載の手法を繰り返したが、本例では、電解液Eに代えて、ポリアクリルアミドを添加した電解液Hを使用した。その他の点は前記実施例13と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000 μ F）を*30

*作製した。

【コンデンサ特性の測定】実施例13及び16の電解コンデンサについて、25℃における特性（120Hzにおける容量、100kHzにおけるESR及び定格電圧印加による漏れ電流）を測定した。次いで、それぞれの電解コンデンサについて、105℃、定格電圧印加の高温負荷試験を1000時間実施し、再度25℃における特性を測定した。得られた測定結果を下記の第5表に示す。

【0079】

【表6】

第5表

例の番号	電解液	初期特性			105℃負荷試験1000時間後		
		容量 [μ F]	ESR [m Ω]	漏れ電流 [μ A]	容量 変化率 [%]	ESR [m Ω]	漏れ電流 [μ A]
実施例13	電解液E	1085	17	10.2	-18.3	38	11.8
実施例16	電解液H	1083	17	10.0	-8.1	19	9.8

【0080】上記第5表の測定結果から理解できるように、電解液にポリアクリルアミドを添加した実施例16では、ポリアクリルアミドを添加しなかった実施例13よりも高温での安定性がさらに増加し、高温負荷試験における特性変化がさらに小さい電解コンデンサが得られた。

比較例9

前記比較例2に記載の手法を繰り返したが、本例では、電解液bに代えて、電解液Bを使用した。また、天然ゴム製の弾性封口体に代えてIIR製の弾性封口体でケースの開口を密閉した。その他の点は前記比較例2と同様

にして電解コンデンサ（6.3V-1000 μ F）を作製した。

実施例17

前記実施例10に記載の手法を繰り返したが、本例では、天然ゴム製の弾性封口体に代えてIIR製の弾性封口体でケースの開口を密閉した。その他の点は前記実施例10と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000 μ F）を作製した。

【コンデンサ特性の測定】比較例9及び実施例17の電解コンデンサについて、25℃における特性（120Hzにおける容量、100kHzにおけるESR及び定格電圧

印加による漏れ電流)を測定した。次いで、それぞれの電解コンデンサについて、130℃、定格電圧印加の高温負荷試験を250時間実施し、再度25℃における特性を測定した。得られた測定結果を下記の第6表に示す。

*す。

【0081】

【表7】

第6表

例の番号	初期特性			130℃負荷試験250時間後		
	容量 [μF]	ESR [$\text{m}\Omega$]	漏れ電流 [μA]	容量 変化率 [%]	ESR [$\text{m}\Omega$]	漏れ電流 [μA]
比較例9	1088	78	10.3	-80.4	3700	34.9
実施例17	1086	50	12.6	-16.1	65	10.8

【0082】上記第6表の測定結果から理解できるように、セルロースを主原料とする隔離紙を使用した比較例9では、130℃の高温負荷試験を行うことにより特性が著しく悪化する不具合がみられた。これに対して、不純物が少なく耐熱性に優れたグラファイト部材をセパレータに使用した実施例17では、高温負荷試験を行っても著しい不具合は発生しなかった。

実施例18

前記実施例10と同様に、紙状に形成されたグラファイト部材をセパレータとして使用してコンデンサ素子を作製した。ただし、本例の場合、陽極用電極箔の外部引出し用リード線端子の接合部の表面(グラファイト部材に接する側)を厚さ30 μm のポリプロピレン製絶縁テープで被覆した。その他の点は前記実施例10と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例19

前記実施例14と同様に、布状に形成されたグラファイト部材をセパレータとして使用してコンデンサ素子を作製した。ただし、本例の場合、陽極用電極箔及び陰極用電極箔の外部引出し用リード線端子の接合部の表面(グラファイト部材に接する側)をセルロースを主原料とする厚さ50 μm の隔離紙で被覆した。その他の点は前記実施例14と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例20

前記実施例10に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、天然ゴム製の弾性封口体に代えて、ゴム硬度60のEPDM製の弾性封口体でケースの開口を密閉した。その他の点は前記実施例10と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例21

前記実施例14に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、天然ゴム製の弾性封口体に代えて、ゴム硬度72のIIR製の弾性封口体でケースの開口を密閉した。その他の点は前記実施例14と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例22

前記実施例10に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、天然ゴム製の弾性封口体に代えて、EPDM製弾性体に厚さ1mmのPTFE製プレートを貼り合わせた封口体でケースの開口を密閉した。その他の点は前記実施例10と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例23

前記実施例14に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、天然ゴム製の弾性封口体に代えて、IIR製弾性体に厚さ1mmのセラミックプレートを貼り合わせた封口体でケースの開口を密閉した。その他の点は前記実施例14と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例24

前記実施例20に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、陽極用電極箔及び陰極用電極箔の外部引出し用リード線に半軟鋼のCP線を用いた。その他の点は前記実施例20と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例25

前記実施例21に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、陽極用電極箔及び陰極用電極箔の外部引出し用リード線に軟鋼のCP線を用いた。その他の点は前記実施例21と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例26

前記実施例20に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、陽極用電極箔及び陰極用電極箔の外部引出し用リード線に銀めっきした銅線を用いた。その他の点は前記実施例20と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

実施例27

前記実施例21に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、陽極用電極箔及び陰極用電極箔の外部引出し用リード線に銀線を用いた。その他の点は前記実施例21と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μF)を作製した。

作製した。

実施例 28

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、EPDM製の弾性封口体でケースの開口を密閉した後、その封口部をエポキシ樹脂で封止した。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000 μ F）を作製した。

〔コンデンサ特性の測定〕実施例 10、14 及び 18～28 の電解コンデンサについて、25℃における特性

*
第 7 表

*（120Hzにおける容量、100kHzにおけるESR及び定格電圧印加による漏れ電流）を測定した。次いで、それぞれの電解コンデンサについて、封口部でリード線を繰り返し折り曲げてストレスを加えた。そののち、再度漏れ電流を測定した。得られた測定結果を下記の第 7 表に示す。

【0083】

【表 8】

例の番号	初期特性			リード線 ストレス 印加後の 漏れ電流 〔 μ A〕
	容量 〔 μ F〕	ESR 〔m Ω 〕	漏れ電流 〔 μ A〕	
実施例 10	1087	50	12.7	955.0
実施例 14	981	115	10.8	105.5
実施例 18	1045	52	11.9	11.5
実施例 19	979	117	10.4	10.2
実施例 20	1087	50	12.9	25.6
実施例 21	982	114	11.3	17.3
実施例 22	1088	50	12.6	12.9
実施例 23	981	115	10.7	10.9
実施例 24	1086	49	12.4	12.1
実施例 25	982	115	10.8	10.6
実施例 26	1087	50	12.6	12.1
実施例 27	981	114	10.9	10.5
実施例 28	1086	50	12.4	12.0

【0084】上記第 7 表の測定結果から理解できるように、実施例 10 及び 14 では、リード線にストレスが加えられてコンデンサ素子内部に応力が伝わり、漏れ電流が著しく増大した。これに対して、電極箔の外部引出し用リード線端子の接合部の表面（グラファイト部材に接する側）を絶縁体で覆った実施例 18 及び 19 では、リード線にストレスが加えられてコンデンサ素子内部に応力が伝わっても、陽極箔の外部引出し用リード線端子とグラファイト部材との間の絶縁性が確保されたので、漏れ電流の増大が抑えられた。

【0085】また、EPDMやIIRなど、天然ゴムより高剛性の弾性封口体を用いた実施例 20 及び 21 では、リード線にストレスが加えられても、コンデンサ素子内部へ伝わる応力が緩和されたので、著しい漏れ電流の増大が抑えられた。また、これらの弾性体にPTFEやセラミックなどのプレート貼り合わせて対応力特性をさらに向上させた封口体を用いた実施例 22 及び 23 では、漏れ電流の増大を抑える効果がより大きかった。

【0086】さらに、外部引出し用リード線に半軟銅ま

たは軟銅のCP線を用いた実施例 24 及び 25、ならびに銅線または銀線を用いた実施例 26 及び 27 では、リード線によってストレスが吸収され、コンデンサ素子内部へ伝わる応力が緩和されたので、漏れ電流の増大が抑えられた。

【0087】さらにまた、封口部をエポキシ樹脂で封止した実施例 28 では、封口体界面のリード線部が樹脂で固定されることによりコンデンサ素子内部へ伝わる応力が緩和されたので、漏れ電流の増大が抑えられた。

実施例 29

前記実施例 20 と同様に、紙状に形成されたグラファイト部材をセパレータとして使用してコンデンサ素子を作製した。ただし、このグラファイト部材にはあらかじめシランカップリング剤（N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン）を塗布して表面改質処理を施した。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000 μ F）を作製した。

実施例 30

前記実施例 21 と同様に、布状に形成されたグラファイト部材をセパレータとして使用してコンデンサ素子を作製した。ただし、このグラファイト部材にはあらかじめシランカップリング剤（γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン）を塗布して表面改質処理を施した。その他の点は前記実施例 21 と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000μF）を作製した。

【コンデンサ特性の測定】実施例 20～21 及び 29～30 の電解コンデンサについて、それぞれの容量を測定して容量出現率を求めた。得られた測定結果を下記の第 8 表に示す。

【0088】

【表 9】

第 8 表

例の番号	容量 出現率 [%]
実施例 20	86.5
実施例 21	78.1
実施例 29	93.4
実施例 30	91.2

【0089】上記第 8 表の測定結果から理解できるように、実施例 29 及び 30 では、グラファイト部材にシランカップリング剤を塗布する表面改質処理を施したことにより、表面改質処理を施さなかった実施例 20 または 21 よりもグラファイト部材と電解液との親和性がよくなり、コンデンサ素子が保持する電解液の量が増加したので、容量出現率が増大した。

実施例 31

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、使用するケースにあらかじめ、その内面に酸化アルミニウムからなる酸化皮膜を形成するための化成処理を施した。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000μF）を作製した。

実施例 32

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、電解液を含浸したコンデンサ素子を、アルミニウムケースに収容する前に、PPS 製の容器に挿入した。そして、コンデンサ素子をその容器ごとアルミニウムケースに収容した。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000μF）を作製した。

実施例 33

前記実施例 21 に記載の手法を繰り返したが、本例では、使用する陽極用電極箔の外部引出し用リード線端子にあらかじめ、そのリード線端子の電極箔との接合部の表面に限って、酸化アルミニウムからなる酸化皮膜を形

成するための化成処理を施した。その他の点は前記実施例 21 と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000μF）を作製した。

【コンデンサ特性の測定】実施例 31～33 の電解コンデンサについて、定格電圧印加による漏れ電流を測定した。得られた測定結果を下記の第 9 表に示す。また、実施例 20 及び 21 の漏れ電流の測定結果も併せて示す。

【0090】

【表 10】

第 9 表

例の番号	漏れ電流 [μA]
実施例 20	12.9
実施例 21	11.3
実施例 31	9.0
実施例 32	8.8
実施例 33	8.4

【0091】上記第 9 表の測定結果から理解できるように、アルミニウムケース内面への酸化皮膜の形成やコンデンサ素子を覆う絶縁性部材の採用などの方法により、コンデンサ素子とアルミニウムケースとの絶縁性を確保する対策を施した実施例 31 及び 32 では、対策を施さなかった実施例 20 よりもエージングが効率よく行われたので、より漏れ電流の小さい電解コンデンサを得ることができた。また、外部引出し用リード線端子の、電極箔との接合部の表面に酸化皮膜を形成した実施例 33 では、酸化皮膜を有しない実施例 21 よりもエージングが効率よく行われたので、より漏れ電流の小さい電解コンデンサを得ることができた。

【0092】さらに、アルミニウムケース内面や外部引出し用リード線端子の、電極箔との接合部の表面を絶縁化したことにより、それ自体の耐溶解性が向上した。

実施例 34

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、使用する陽極用電極箔及び陰極用電極箔の外部引出し用リード線端子の接合部の表面（グラファイト部材に接する側）ならびに陽極用電極箔及び陰極用電極箔のエッジ部にあらかじめ、3%TCNQ 錯塩の DMF 溶液を塗布した後、乾燥させて導電性皮膜層を形成した。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ（6.3V-1000μF）を作製した。

実施例 35

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例ではあらかじめ、使用する陽極用電極箔を 15%エチレンジオキシチオフェンと 20%p-トルエンスルホン酸鉄(III)の混合エタノール溶液中に浸漬し、重合工程を経た後、洗浄し、乾燥させてその全面にポリエチレンジオ

キシチオフエンからなる導電性皮膜層を形成した。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 36

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例ではあらかじめ、使用する陽極用電極箔及び陰極用電極箔を 15% エチレンジオキシチオフエンと 20% p-トルエンスルホン酸鉄 (III) の混合エタノール溶液中に浸漬し、重合工程を経た後、洗浄し、乾燥させてそれらの全面にポリエチレンジオキシチオフエンからなる導電性皮膜層を形成した。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製*

*した。

【コンデンサ特性の測定】実施例 20 及び実施例 34～36 の電解コンデンサについて、25℃における特性 (120Hz における容量、100kHz における ESR 及び定格電圧印加による漏れ電流) を測定した。次いで、それぞれの電解コンデンサについて、105℃、定格電圧印加の高温負荷試験を 1000 時間実施し、再度 25℃における特性を測定した。得られた測定結果を下記の第 10 表に示す。

【0093】

【表 11】

第 10 表

例の番号	初期特性			105℃負荷試験 1000 時間後		
	容量 [μ F]	ESR [m Ω]	漏れ電流 [μ A]	容量 変化率 [%]	ESR [m Ω]	漏れ電流 [μ A]
実施例 20	1089	50	12.9	-8.0	56	11.6
実施例 34	1087	50	12.7	-6.1	54	8.7
実施例 35	1081	48	13.3	-3.8	50	7.8
実施例 36	1078	48	13.1	-3.3	49	7.4

【0094】上記第 10 表の測定結果から理解できるように、電極箔の表面の一部又は全面を、密着性に優れた、化学的に安定な導電性皮膜で被覆した実施例 34～36 では、被覆しなかった実施例 20 よりも電極箔表面の安定性が増加し、高温負荷試験における特性変化がより小さい電解コンデンサが得られた。

実施例 37

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、所定の電圧を 50℃の雰囲気中で 2 時間印加するエージングを行った。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 38

前記実施例 21 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、所定の電圧を 50℃の雰囲気中で 2 時間印加するエージングを行った。その他の点は前記実施例 21 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 39

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、所定の電圧を 60℃の雰囲気中で 2 時間印加するエージングを行った。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 40

前記実施例 21 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、所定の電圧を 60℃の雰囲気中で 2 時間印加するエージングを行った。その他

の点は前記実施例 21 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 41

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、所定の電圧を 125℃の雰囲気中で 1 時間印加するエージングを行った。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 42

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、所定の電圧の 0.8 倍の直流電圧に、実効値が所定の電圧の 0.1 倍の交流電圧を重畳した電圧を、85℃の雰囲気中で 2 時間印加するエージングを行った。ここで、重畳する交流の周波数を 60Hz とした。その他の点は前記実施例 20 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 43 前記実施例 21 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、所定の電圧の 0.8 倍の直流電圧に、実効値が所定の電圧の 0.1 倍の交流電圧を重畳した電圧を、85℃の雰囲気中で 2 時間印加するエージングを行った。ここで、重畳する交流の周波数を 10kHz とした。その他の点は前記実施例 21 と同様にして電解コンデンサ (6.3V-1000 μ F) を作製した。

実施例 44

前記実施例 20 に記載の手法を繰り返したが、本例では、エージング方法を変更して、陰極箔側を正電位とし

て3Vの電圧を85℃の雰囲気中で1時間印加した後、極性を反転させて、陽極箔側を正電位として所定の電圧を85℃の雰囲気中で2時間印加するエージングを行った。その他の点は前記実施例20と同様にして電解コンデンサ(6.3V-1000 μ F)を作製した。

〔コンデンサ特性の測定〕実施例37～44の電解コン*

第11表

例の番号	エージング方法	漏れ電流 [μ A]
実施例20	85℃雰囲気中で2時間電圧印加	12.9
実施例21	85℃雰囲気中で2時間電圧印加	11.3
実施例37	50℃雰囲気中で2時間電圧印加	62.8
実施例38	50℃雰囲気中で2時間電圧印加	58.7
実施例39	60℃雰囲気中で2時間電圧印加	40.7
実施例40	60℃雰囲気中で2時間電圧印加	38.2
実施例41	125℃雰囲気中で1時間電圧印加	7.0
実施例42	85℃雰囲気中で60Hzの交流を重畳した電圧を2時間印加	8.1
実施例43	85℃雰囲気中で10kHzの交流を重畳した電圧を2時間印加	7.4
実施例44	85℃雰囲気中で、陰極箔側を正として電圧を印加後、陽極箔側を正として電圧を2時間印加	8.3

【0096】上記第11表の測定結果から理解できるように、85℃でエージングを行った実施例20および21では、50℃または60℃でエージングを行った実施例37～40よりも陽極酸化皮膜の欠陥部の修復が効率よく行われたので、より漏れ電流の小さい電解コンデンサを得ることができた。

【0097】また、125℃でエージングを行った実施例41では、陽極酸化皮膜の欠陥部の修復がさらに効率よく行われたので、短いエージング時間でもより漏れ電流の小さい電解コンデンサを得ることができた。

【0098】また、交流を重畳するエージングを行った実施例42及び43では、実施例20または21よりも陽極酸化皮膜の欠陥部の修復が効率よく行われたので、より漏れ電流の小さい電解コンデンサを得ることができた。

【0099】また、逆極性についても電圧を印加するエージングを行った実施例44では、実施例20よりも陽極酸化皮膜の欠陥部の修復が効率よく行われたので、より漏れ電流の小さい電解コンデンサを得ることができた。

【0100】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、構造が単純で、製造が容易であり、かつ電極間の抵抗を顕著に低下させ、よって低インピーダンスの電解コンデンサを提供することができる。

*デンサについて、定格電圧印加による漏れ電流を測定した。得られた測定結果を下記の第11表に示す。また、実施例20及び21の漏れ電流の測定結果も併せて示す。

【0095】

【表12】

ば、構造が単純で、製造が容易であり、かつ電極間の抵抗を顕著に低下させ、よって低インピーダンスの電解コンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の電解コンデンサで使用されているコンデンサ素子の基本構成を示した断面図である。

【図2】本発明による電解コンデンサで使用されるコンデンサ素子の基本構成を示した断面図である。

【図3】本発明による電解コンデンサの好ましい1形態を示した断面図である。

【図4】図3の電解コンデンサで用いられるコンデンサ素子の構成を示した斜視図である。

【符号の説明】

1…コンデンサ素子

2…リード線端子

3…封口体

4…ケース

10…電解コンデンサ

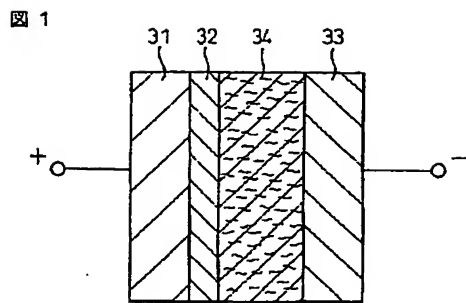
21…陽極

22…誘電体皮膜

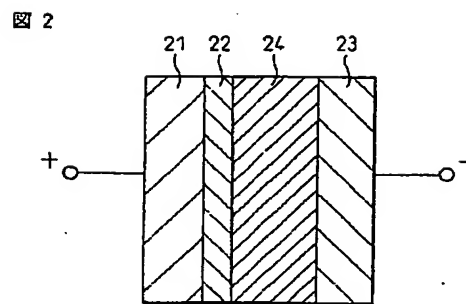
23…陰極

24…セパレータ

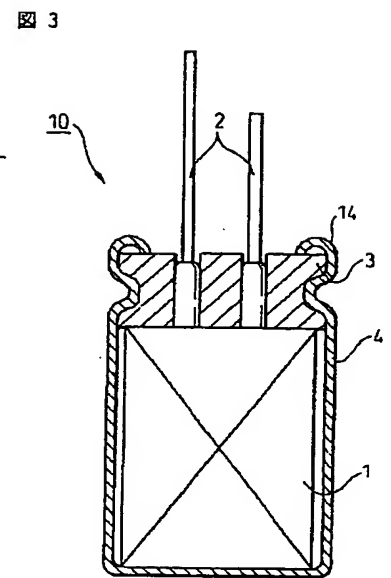
【図 1】



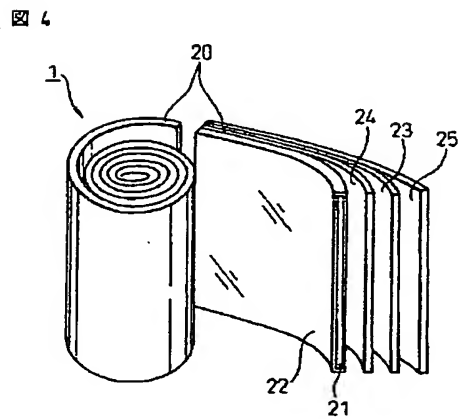
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 0 1 G 9/08
9/10

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02

特マコト (参考)

3 1 1
3 3 1 A
3 3 1 E

(72) 発明者 小松 昭彦

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 ルビ
コン株式会社内